

UNIVERZITET U BEOGRADU
Fakultet za fizičku hemiju
B e o g r a d

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata
Itane Nuše Bujanja, master fizikohemičara

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, sa II redovne sednice održane 10. 11. 2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **master fizikohemičara Itane Nuše Bujanja**, pod naslovom: **Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama**. Izrada doktorske disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća sa II redovne sednice od 13. 11. 2015. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je, na svojoj XXI sednici od 26. 11. 2015. godine, dalo saglasnost da se prihvati predložena tema doktorske disertacije. Kandidat Itana Nuša Bujanja je urađenu doktorsku disertaciju predala Fakultetu za fizičku hemiju 03. 11. 2016. godine. Na osnovu pregleda i analize te disertacije podnosimo Veću sledeći:

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija master fizikohemičara Itane Nuše Bujanja napisana je u skladu sa *Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu*, na 132 strane i sastoji se od sledećih celina: *Rezime* (4 strane), *Uvod u problematiku* (2 strane), *Cilj rada* (1 strana) *Opšti deo* (25 strana), *Eksperimentalni deo* (16 strana), *Numeričke metode* (9 strana), *Rezultati i diskusija* (61 strana), *Zaključak* (4 strane), *Literatura* - 75 navoda (6 strana), *Prilog* (2 strane), *Biografija autora* sa potrebnim izjavama (5 strana). Disertacija sadrži 49 slika i 3 tabele.

U delu *Rezime* je na srpskom i engleskom jeziku, ukratko predstavljena problematika kojom se disertacija bavi.

U poglavlju *Uvod u problematiku* u kratkim crtama su predstavljeni osnovni pojmovi i fenomeni koji su važni za problematiku obuhvaćenu doktorskom disertacijom.

U delu *Cilj rada* koncizno je definisan cilj doktorske disertacije.

U poglavlju *Opšti deo* su uvedeni i definisani termini potrebni za razumevanje problematike obuhvaćene temom doktorske disertacije. Najpre su detaljnije opisani oksihalogenidni sistemi koji su predmet rada ove teze, i to Bray-Liebhafsky (BL) i Briggs-Rauscher (BR) oscilatorne hemijske reakcije. Potom su objašnjeni pojmovi poput tranzijentnih stanja i neravnotežnih stacionarnih stanja i uslova u kojima se ta stanja realizuju (zatvoreni i otvoreni reaktor, respektativno). Pored toga, uvedeni su i detaljno objašnjeni važni kontrolni parametri otvorenog i zatvorenog reaktora i definisani značajni termini poput: oscilograma, koncentracionog faznog prostora, atraktora i bifurkacija. Pored toga, objašnjen je termin intermitentnog haosa, odnosno intermitentnih oscilacija i izneta su dosadašnja znanja dostupna u literaturi koja se tiču ovog vida determinističkog haosa sa posebnim akcentom na njihovo prisustvo u oksihalogenidnim sistemima.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* najpre je opisana potenciometrijska metoda koja je korišćena za praćenje dinamike oba tezom obuhvaćena oksihalogenidna sistema. Navedene su hemikalije koje su korišćene u eksperimentima i detaljno su opisane eksperimentalne postavke kao i primenjene eksperimentalne procedure u cilju generisanja intermitentnog haosa. Takođe, s obzirom da je najveći deo istraživanja, u okviru ove teze, bio usmeren na generisanje i analizu intermitentnih stanja u otvorenom reaktoru, detaljno je opisan princip kalibracije creva peristaltičke pumpe koja su korišćena za dovođenje reaktanata u reakcioni sud.

U delu *Numeričke metode* su opisane one numeričke metode koje se široko primenjuju u analizi haosa, a koje su primenjene nad pojedinim rezultatima, dobijenim u okviru teze, i to: određivanje Lyapunov-ljevog eksponenta, konstruisanje Poincare-ovog preseka i autokorelaciona metoda.

U poglavlju *Rezultati i diskusija* najpre su sumirani eksperimentalni uslovi pri kojima je fenomen intermitentnog haosa eksperimentalno uočen u oba oksihalogenidna oscilatora u okviru ove teze u skladu sa primenjenim eksperimentalnim procedurama. Potom su istaknute sličnosti i razlike između intermitentnih stanja dobijenih u BL i u BR sistemu i naglašene su važne karakteristike eksperimentalno uočenih intermitencija. Ove karakteristike su omogućile kvantitavnu analizu dobijenih rezultata na osnovu čega su u okviru teze razvijene i nove metode analize eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja. Pored toga, rezultati su obrađeni numeričkim metodama koje se upotrebljavaju za analizu haosa.

U delu *Zaključak* su sumirani svi zaključci dobijeni iz eksperimentalnih rezultata i njihovih analiza.

B. Opis rezultata teze

U ovoj disertaciji je primenjena potenciometrijska metoda za praćenje dinamike oksihalogenidnih sistema, i to BL i BR, u cilju generisanja najsloženijeg oblika determinističkog haosa, odnosno intermitentnog haosa. Intermitentan haos podrazumeva stanje u kome se dva kvalitativno različita dinamička stanja naizmenično i haotično smenjuju. Prvo su ispitivani eksperimentalni uslovi pod kojima se intermitentna haotična stanja mogu javiti u pomenutim oksihalogenidnim sistemima, a u cilju kvantitativne analize rezultata, uvedene su nove metode za analizu eksperimentalno dobijenih intermitentnih oscilacija. Pored toga, deo rezultata je analiziran i primenom numeričkih metoda koje se najčešće koriste u analizi haosa.

U ovoj tezi, u BL reakcionom sistemu je intermitentan haos eksperimentalno generisan u otvorenom i zatvorenom reaktoru. U otvorenom reaktoru su intermitentne oscilacije dobijene u čistom BL sistemu, bez dodatnih fizičkih ili hemijskih perturbacija, već samo promenom vrednosti jednog kontrolnog parametra sistema (temperatura, specifična brzina protoka i početna koncentracija reaktanata), pri čemu su ostali kontrolni parametri održavani konstantnim. U zatvorenom reaktoru je po prvi put eksperimentalno uočen jedan primer tranzijentnog intermitentnog stanja u čistom BL reakcionom sistemu. U BR reakcionom sistemu je takodje intermitentan haos eksperimentalno generisan u otvorenom i zatvorenom reaktoru ali uvek u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora.

Iz kvalitativnih karakteristika eksperimentalno dobijenih intermitencija, odnosno preko učestalosti i zastupljenosti intervala oscilacija velikih i malih amplituda, uočeno je da regularnost dobijenog intermitentnog stanja zavisi od vrednosti primenjenog kontrolnog parametra. Kvalitativne karakteristike intermitentnog haosa su omogućile kvantitativnu analizu rezultata primenom, u tezi uvedenih, metoda.

Za kvantitativnu analizu intermitentnih stanja dobijenih u BL sistemu u otvorenom reaktoru korišćena su dva kvantitativna pokazatelja, i to udeli intervala oscilacija velikih amplituda, τ_B/τ i broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, N_B/τ . Analizom prvog pokazatelja (τ_B/τ), u slučaju kada su kontrolni parametri sistema bili temperatura i početne protočne koncentracije reaktanata, intermitentna haotična stanja su uočena između stacionarnog stanja, okarakterisanog monotonom evolucijom, i periodičnog stanja sa regularnim oscilacijama velikih amplituda. Na primer, smanjenjem temperature kroz regularne oscilacije velikih amplituda postepeno se "probijaju" intervali oscilacija malih amplituda sve do pojave stacionarnog stanja na najnižim temperaturama. Kada je kao kontrolni parametar korišćena specifična brzina protoka intermitentna stanja nisu uočena između stacionarnog i periodičnog stanja oscilacija velikih amplituda. U ovom slučaju postepenim smanjivanjem specifične brzine protoka sistem je iz regularnih oscilacija (velikih amplituda) prvo prelazio u intermitentna stanja sa sve manjim udelom intervala oscilacija velikih amplituda, a potom u stanja gde je udeo intervala velikih amplituda ponovo bivao veći. Analizom drugog pokazatelja (N_B/τ), u BL reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru pri promeni svih kontrolnih parametara (osim početne protočne koncentracije sumporne kiseline) dobijeno je da se broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji

kontrolnog parametra može opisati Gausovskom funkcijom raspodele. Kada je kao kontrolni parametar korišćena početna protočna koncentracija sumporne kiseline veličina apsolutne greške rezultata je ukazala da je opseg vrednosti pri kojima se dobijaju intermitentna stanja bio relativno uzan te se rezultati nisu mogli sa sigurnošću opisati istom funkcijom raspodele.

Eksperimentalno dobijene vremenske serije u BL sistemu u otvorenom reaktoru dalje su analizirane primenom numeričkih metoda i to: određivanje Lyapunov-ljevih eksponenata, konstrukcija Poincare-ovih mapa i autokorelaciona metoda.

Za analizu rezultata preko Lyapunov-ljevih eksponenata najpre su rekonstruisani atraktori razmatranih vremenskih serija. Izračunati Lyapunov-ljevi eksponenti pokazali su sličan oblik Gausovske funkcije raspodele za sve parametre kao i broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B/τ). Zaključeno je da se eksperimentalno uvedeni kvantitativni pokazatelj N_B/τ može koristiti kao jednostavnije merilo stepena haosa u intermitentnim dinamičkim stanjima.

Rekonstruisani atraktori za pojedina dinamička stanja (periodično, stacionarno i intermitentna stanja) su korišćeni za analizu stepena haotičnosti i pomoću metode Poincare-ovih preseka. Za razliku od Lyapunov-ljevih eksponenata metoda Poincare-ovih preseka se nije pokazala najadekvatnijim pri analizi eksperimentalno dobijenih intermitentnih oscilacija zbog šuma koji je prisutan u svim eksperimentalnim rezultatima.

Prisustvo šuma u intervalima oscilacija malih amplituda pravi najveće probleme za numeričku analizu rezultata. Za identifikaciju periodičnosti signala oscilacija malih amplituda korišćena je autokorelaciona metoda. Mala vrednost autokorelacione funkcije ukazuje na nemogućnost razdvajanja šuma od periodike odnosno na tešku analizu ovakvih eksperimenata i veliku disperziju rezultata.

Za razliku od BL sistema, BR sistem je bio dodatno perturbovan određenim koncentracijama fenola kako u otvorenom tako i u zatvorenom reaktoru. Uočeno je da u uzanom opsegu početnih koncentracija fenola u kom su generisana intermitentna stanja vrednost početne koncentracije fenola značajno utiče na vrednosti karakterističnih osobina oscilograma poput: dužine trajanja intervala oscilacija velikih amplituda, dužine trajanja intervala oscilacija malih amplituda, ukupan broj intervala oscilacija velikih amplituda, broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, prosečan broj oscilacija velikih amplituda u intervalu, dužina trajanja prve sekvence oscilovanja, i dužina indukcionog perioda, te su ove veličine korišćene pri kvantitativnoj analizi rezultata. I u slučaju BR reakcionog sistema uočeno je da ukupan broj intervala oscilacija velikih amplituda (u zatvorenom reaktoru) odnosno broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (u otvorenom reaktoru) u funkciji početne koncentracije fenola ima neki oblik funkcije raspodele, kao i u BL reakcionom sistemu.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Iako je ispitivanje osobina intermitentnog haosa aktuelna problematika za mnoge nelinearne sisteme poput Lorenz-ovg modela [Manneville P. and Pomeau Y., Intermittency and the Lorenz model, *Phys. Lett. A*, **75** (1979) 1-2, Pomeau Y. and Manneville P., Intermittent transition to turbulence in dissipative dynamical systems, *Commun. Math. Phys.*, **74** (1980) 189-197], Rayleigh-Benard-ove konvekcije, turbulentnih procesa u hidrodinamici i plazmi kao i u prirodnim pojavama i u biološkim sistemima, poput neurona i neuronskih mreža [Dubois M., Rubio M. and Berge P., Experimental evidence of intermittencies associated with a subharmonic bifurcation, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1446–1449, Del Rio E., Velarde M. G. and Rodriguez-Lozano A., Long time data series and difficulties with the characterization of chaotic attractors: a case with intermittency III, *Chaos Solutions Fractals* **4** (1994) 2169-2179, Stavrinos S. G., Miliou A. N., Laopoulos Th., Anagnostopoulos A. N., The intermittency route to chaos of an electronic digital oscillator, *Int. J. Bifurcation Chaos* **18** (2008) 1561–1566, Chiriac S., Dimitriu D. G., Sanduloviciu M., Type I intermittency related to the spatiotemporal dynamics of double layers and ion-acoustic instabilities in plasma. *Phys. Plasmas* **14** (2007), Cristina S., Cristescu C. P., Dimitriu D. G., Analysis of the intermittent behavior in a low-temperature discharge plasma by recurrence plot quantification, *Phys. Plasmas* **17** (2010), Izhikevich E. M., Subcritical elliptic bursting of Bautin type, *SIAM Journal on Applied Mathematics* **60** (2000) 503-535, Izhikevich E. M., Neural excitability, spiking and bursting, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **10** (2000) 1171-1266] u oksihalogenidnim sistemima u literaturi nema puno podataka koji detaljnije analiziraju ovu vrstu determinističkog haosa.

Što se tiče oksihalogenidnih oscilatornih reakcija (tri najpoznatije su: BL, Belousov-Zhabotinskii (BZ) i BR) intermitentna haotična stanja su jedino detaljnije analizirana u BZ sistemu.

U BZ reakcionom sistemu intermitentne oscilacije su dobijene u zatvorenom reaktoru pri promeni polazne koncentracije reaktanta odnosno malonske kiseline kao kontrolnog parametra sistema [Strizhak P. and Menzinger M., Nonlinear Dynamics of the BZ Reaction: A Simple Experiment That Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations, and Noise, *Journal of Chemical Education* **73** (1996) 868-873] kao i u otvorenom reaktoru pri promeni brzine dotoka reaktanata kao kontrolnog parametra [Pomeau Y., Roux J. C., Rossi A., Bachelart S. and Vidal C., Intermittent behaviour in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *J. Physique – Letters* **42** (1981) L271-L273, Roux J. C., Rossi A., Bachelart S. and Vidal C., Experimental observations of complex dynamical behaviour during a chemical reaction, *Physica* **2D** (1981) 395-403, Baier G., Wegmann K. and Hudson J. L., An intermittent type of chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Physics Letters A* **141** (1989) 340-345]. Intermitentne oscilacije su u BZ sistemu registrovane i u slučajevima dodatnih hemijskih perturbacija sistema fenolom u zatvorenom reaktoru [Cadena A., Barragan D. and Agreda J., Bursting in the Belousov-Zhabotinski Reaction Added with Phenol in a Batch Reactor, *J. Braz. Chem. Soc.* **24** (2013) 2028-2032] kao i u otvorenom reaktoru gde su kao hemijski perturbatori korišćeni Br^- joni, HBrO_2 i metanol [Kreisberg N., McCormick W. D., Swinney H. L., Experimental demonstration of subtleties in subharmonic intermittency, *Physica D* **50** (1991)

463-477]. Pomenuti rezultati, koji svedoče o eksperimentalno dobijenim intermitentnim stanjima u BZ reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru, dodatno su analizirani i primenom numeričkih metoda u cilju kvantitativne potvrde da uočeno dinamičko stanje zaista jeste haotično.

Za razliku od BZ reakcije, rezultati koji svedoče o intermitentnim haotičnim stanjima (ili bar nečemu što na njih liči) u teжом obuhvaćenim oksihalogenidnim sistemima, i to BR i BL reakcionim sistemima, su veoma siromašni.

Iz podataka dostupnih u literaturi, intermitentna haotična stanja su kao fenomen uočena u BR reakcionom sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora. [Cervellati R, Furrow S D, Effects of Additives on the Oscillations of the Briggs-Rauscher Reaction, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **87** (2013) 2121-2126]. U okviru ove doktorske disertacije intermitentna haotična stanja su u BR sistemu uočena isto u prisustvu fenola u zatvorenom i u otvorenom reaktoru. Takođe, u okviru ove teze, dobijena intermitentna stanja su detaljnije analizirana primenom novouvedenih metoda za analizu eksperimentalno dobijenih intermitencija. [Čupić Ž. D., Kolar-Anić Lj. Z., Anić S. R., Maćešić S. R., Maksimović J. P., Pavlović M. S., Milenković M. C., Bubanja I. N. M., Greco E., Furrow S. D. and Cervellati R., Regularity of Intermittent Bursts in Briggs-Rauscher Oscillating Systems with Phenol, *Helvetica Chimica Acta*, **97** (2014) 321-333]

Iz podataka dostupnih u literaturi u BL reakciji, intermitentan haos je, fenomenološki bez detaljnije analize, u otvorenom reaktoru dobijen fizičkim perturbacijama sistema, odnosno kontrolisanim odvođenjem gasovite faze iznad reakcionog rastvora [Vukojević V., Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray-Liebhafsky reakcije, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 2000, Vukojević V., Anić S. and Kolar-Anić Lj., Investigation of Dynamic Behavior of the Bray-Liebhafsky Reaction in CSTR, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 10731-10739] i u prisustvu polivinilpiridina [Milošević M., Pejić N., Čupić Ž., Anić S. and Kolar-Anić Lj., Examinations of Cross-Linked Polyvinylpyridine in Open Reactor, *Materials Science Forum* **494** (2005) 369-374]. U otvorenom reaktoru u BL reakcionom sistemu, u okviru ove teze, su intermitentne oscilacije uočene prilikom promene temperature sistema [I. N. Bubanja, S. Maćešić, A Ivanović-Šašić, Ž Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittent chaos in the Bray-Liebhafsky oscillator. Temperature dependence, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (2016) 9770-9778], specifične brzine protoka i početnih koncentracija reaktanata (kalijum-jodata, vodonik-peroksida i sumporne kiseline), i to bez dodatnih fizičkih (kontrolisano izvlačenje gasovite faze iznad rastvora) ili hemijskih perturbacija. U okviru teze su razvijene nove metode za analizu eksperimentalno dobijenih intermitentnih stanja a pojedini rezultati su analizirani i primenom numeričkih metoda koje se široko primenjuju u analizi haosa. U zatvorenom reaktoru u BL reakcionom sistemu u okviru ove teze po prvi put je uočen primer tranzijentnog intermitentnog stanja u zatvorenom reaktoru.

D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije Itane Nuše Bubanja publikovani su u vidu 1 rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) i 1 rada u međunarodnom časopisu (M23) u vidu 3 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampanih u celini (M33).

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

I. N. Bubanja, S. Maćešić, A. Ivanović-Šašić, Ž. Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittent chaos in the Bray-Liebhafsky oscillator. Temperature dependence, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 9770-9778

Radovi u međunarodnom časopisu (M23)

Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, S. Maćešić, J. Maksimović, M. Pavlović, M. Milenković, **I. N. Bubanja**, E. Greco, S. D. Furrow and R. Cervellati, Regularity of Intermittent Bursts in Briggs-Rauscher Oscillating System with Phenol, *Helvetica Chimica Acta*, 97 (2014) 321-333

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

I. N. Bubanja, A. Ivanović-Šašić, Ž. Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Bray-Liebhafsky reaction in CSTR: Intermittent oscillations and specific flow rate, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 26-30, 2016, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, pages 335-338.

I. N. Bubanja, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittent oscillations in Bray-Liebhafsky reaction system, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Volume I, pages 336-339

I. N. Bubanja, S. Maćešić, J. Maksimović, M. Milenković, E. Greco, R. Cervellati, S. D. Furrow, Ž. Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittences or bursting oscillations in Briggs-Rauscher Oscillating System, 4th International Congress of Serbian Society of Mechanics, 2013, Vrnjačka Banja, Proceedings Book, pages 899-902

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidata master fizikohemičara Itane Nuše Bujanja prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, posebno njenoj užoj oblasti dinamici nelinearnih oscilatornih procesa. Deo rezultata doktorske disertacije kandidata publikovan je u vrhunskom međunarodnim časopisu (M21), kao i u međunarodnom časopisu (M23). Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju master fizikohemičara Itane Nuše Bujanja pod naslovom

"Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama"

i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju da je prihvati i odobri njenu javnu odbranu, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje doktor fizičkohemijjskih nauka.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Željko Čupić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Ana Ivanović-Šašić, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

U Beogradu, 08. 12. 2016.